

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月 3日

| | |
|-------------------|-----|
| REC'D 06 AUG 2004 | |
| WIPO | PCT |

出願番号
Application Number: 特願2004-059470
[ST. 10/C]: [JP 2004-059470]

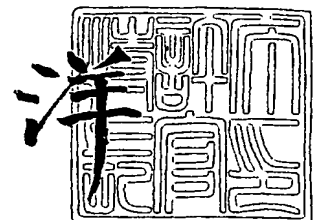
出願人
Applicant(s): 横浜ゴム株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003581
【提出日】 平成16年 3月 3日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 21/00
C08K 3/04

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 芦浦 誠

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 八柳 史

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 川面 哲司

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100105706
【弁理士】
【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-137708
【出願日】 平成15年 5月15日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801418

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

分子中にフラーレンを有する重量平均分子量が 50,000 以上の変性共役ジエン系重合体 A 0.5～100 重量%を含むゴム成分を配合してなるゴム組成物。

【請求項 2】

ゴム成分 100 重量部に対して補強充填剤 5～100 重量部を含む請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

ゴム成分 100 重量部に対して加硫剤 0.1～10 重量部を含み、加硫させた請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記変性共役ジエン系重合体 A がアニオン重合で生成した共役ジエン系重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて合成されたものである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 5】

前記変性共役ジエン系重合体 A が、芳香族ビニルモノマーと共役ジエンモノマーとのアニオン重合により生じた共重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて合成されたものである請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のゴム組成物。

【請求項 6】

前記芳香族ビニルモノマーユニットが変性共役ジエン系重合体 A の 10～80 重量%を構成する請求項 5 に記載のゴム組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】 フラーレンに結合した重合体を含むゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明はフラーレンを分子中に有する重合体を含むゴム組成物に関し、更に詳しくは加工性が良好でモジュラスと発熱性とのバランスに優れ、また良好なコールドフロー性並びに60℃における $\tan \delta$ 値が低くかつ0℃における $\tan \delta$ 値が高い、優れた $\tan \delta$ バランスを有するゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フラーレンは炭素原子のみからなる球状化合物であり、炭素60個から C_{60} 及びそれ以上の偶数個の炭素からなる高次フラーレンの総称である。これらは、12個の5員環と20個又はそれ以上の5員環、6員環もしくは7員環を含んでいる。特に最も代表的な C_{60} は、その特殊な電子系により非常に反応性の高い分子であることが近年わかってきており、その反応性を利用してさまざまな化学修飾が行われている。球状炭素分子フラーレンをゴム成分中にフィラーとして配合することは、例えば特許文献1に記載されており、また、イソプレンをリビングアニオン重合し、その末端をフラーレンで変性することは、例えば非特許文献1に記載されている。しかしながら、非特許文献1の方法で合成した共役ジエン系重合体のゴム組成物としての有用性に関して記載された文献は知られていない。

【0003】

【特許文献1】特開平10-168238号公報

【非特許文献1】Macromolecules 1997, 30, 2546-2555

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明はフラーレンを共役ジエン系重合体に結合させて変性させた変性共役ジエン系重合体Aをゴム組成物に配合することによりゴム組成物の物性、特に加工性に優れ、モジュラスが高く、そしてモジュラスと発熱性とのバランスに優れたゴム組成物並びに良好なコールドフロー性並びに60℃における $\tan \delta$ 値が低くかつ0℃における $\tan \delta$ 値が高い $\tan \delta$ バランスに優れたゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に従えば、分子中にフラーレンを有する重量平均分子量が50,000以上の変性共役ジエン系重合体A 0.5～100重量%を含むゴム成分を配合してなるゴム組成物が提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、以下に示す通り、加工性及びモジュラスが良好でモジュラスと発熱性とのバランスに優れたゴム組成物並びにコールドフロー性が良好で $\tan \delta$ バランスに優れたゴム組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

前述の如く、フラーレンは、炭素原子のみからなる球状化合物であり、炭素60個(C_{60})及びそれ以上の偶数個の炭素からなる高次フラーレンの総称である。これらは、12個の5員環と20個又はそれ以上の5員環、6員環又は7員環を含んでおり、代表的なものとして、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{96} 、 C_{120} 等が挙げられる。特に最も代表的な C_{60} は、その特殊な電子系により非常に反応性の高い分子であることが知られており、その反応性を利用してさまざまな化学修飾が行われている。また、特殊な電子系並びに分子サイズが大きいことなどから、フラーレンを分子内に含む重合体は、電氣的、磁氣的、機械的、熱的諸特性において特異な性質を示すことが予想され、機能性材

料として期待されている。

【0008】

本発明者らは、分子中にフラーレンを有する共役ジエン系重合体を合成してゴム組成物に配合することによって、良好な加工性、高モジュラス、優れたモジュラスと発熱性のバランスを示すこと、更には良好なコールドフロー性を示し、タイヤのトレッドゴムとして考えた場合、転がり抵抗の指標である $\tan \delta$ (60℃) が低く、ウェットスキッド抵抗の指標となる $\tan \delta$ (0℃) が高い、優れた $\tan \delta$ バランスを示すことを見出し、本発明に至った。

【0009】

本発明に係るゴム組成物に配合するフラーレン変性共役ジエン系重合体は重量平均分子量が50,000以上、好ましくは100,000~2,000,000で、ゴム組成物中に配合するゴム成分の0.5~100重量%を構成するのが好ましく、10~100重量%を構成するのがさらに好ましい。フラーレンの変性量については特に限定はないが、変性共役ジエン系重合体の1分子鎖当り0.001~2個(分子)であるのが好ましく、0.01~2個(分子)であるのが更に好ましい。

【0010】

フラーレン変性共役ジエン系重合体の重合分子量が50,000未満では分子量が低過ぎるため、効果が相殺されてしまうので好ましくない。本発明のゴム組成物中に配合するゴム成分中のフラーレン変性共役ジエン系重合体の配合量が少な過ぎると所望の物性が得られないので好ましくない。

【0011】

本発明に係るゴム組成物に配合する分子中にフラーレンを有する変性共役ジエン系重合体Aは、アニオン重合で生成した共役ジエン系重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて合成されたものである。そのような合成されたものの一つとしては、共役ジエン系重合体として芳香族ビニルモノマーと共役ジエンモノマーとのアニオン重合により生じた共重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させて合成したものが挙げられる。このような芳香族ビニルモノマーとしては、スチレンや α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)などを挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。共役ジエンモノマーとしては1,3-ブタジエンや2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどを挙げることができる。中でも1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。さらに、芳香族ビニルモノマーが変性共役ジエン系重合体Aの10~80重量%より好ましくは10~50%を構成するものであることが、適度なガラス転移温度を保つという理由から好ましい。このような変性共役ジエン系重合体Aの一つとして例えば、芳香族ビニルモノマーとしてスチレンを、また共役ジエンモノマーとしてブタジエンを共重合することにより、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)となり、さらに共重合体の生長末端アニオンとフラーレンとを反応させることによりフラーレン変性スチレン-ブタジエン共重合体ゴムが得られる。また、他の共役ジエン系重合体として、ポリイソプレンゴム(IR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン-イソプレン共重合体ゴムなどの各種ジエン系重合体を用いることができ、変性共役ジエン系重合体Aは、このような共役ジエン系重合体を重合する際に後記の合成例にも示したように、重合完了時に市販のフラーレンを添加して重合体を変性させることにより製造できる。

【0012】

本発明に係るゴム組成物中に配合される他のゴム成分としては従来からゴム組成物に使用される任意のジエン系ゴム又はジエン系ゴム以外のゴムを挙げることができる。かかる代表的なジエン系ゴムとしては、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴム(EPDM)、クロロプレンゴム、ブチルゴ

ム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムなどをあげることができる。また、非ジエン系ゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、臭素化イソブチレン-パラメチルスチレン共重合体ゴム、エピクロロヒドリンゴム、シリコンゴムなどをあげることができる。これは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

【0013】

本発明に係るゴム組成物は、補強充填剤および必要に応じてその他の配合剤を含むことができる。補強充填剤としては、カーボンブラックやシリカなどを配合することが好ましい。補強充填剤の配合量には特に限定はないが、ゴム100重量部に対し、5~100重量部配合するのが好ましく、10~90重量部配合するのが更に好ましい。本発明に係るゴム組成物に配合することができるカーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなど従来からゴム組成物に配合されている任意のカーボンブラックを用いることができる。本発明に係る配合することができるシリカとしては従来からゴム組成物に配合されている任意のシリカを配合することができる。

【0014】

本発明に係るゴム組成物は、ゴム成分100重量部に対し好ましくは0.1~10重量部、更に好ましくは0.2~7重量部の加硫剤を配合する。その他、本発明に係るゴム組成物には、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。本発明に係るゴム組成物は、すぐれたモジュラス及び発熱性のバランス並びに優れた $\tan \delta$ バランスが必要とされるタイヤトレッド用ゴム組成物として有用であるが、それ以外にも、例えば、ベルト、ホース、防振ゴム、ローラー、シート、ライニング、ゴム引布、シール材、手袋、防舷材、各種医療、理化学用品、土木建築用品、海洋、自動車、鉄道、OA、航空機、包装用ゴム製品などに使用することができる。

【実施例】

【0015】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0016】

実施例1及び比較例1~4

表Iに示す配合(重量部)において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を0.25リットルの密閉型ミキサーで3~5分間混練した、得られたマスターバッチと加硫促進剤、硫黄を8インチのオープンロールにて混練してゴム組成物を得た。この組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で20分間プレス加硫してゴムシートを得た。

【0017】

上で得た加硫ゴムシートを以下の方法で評価した。

【0018】

300%モジュラス(MPa): JIS K6301に準拠して測定

$\tan \delta$ (60℃): 粘弾性スペクトロメーター(東洋精機(株)製)を用いて、温度60℃にて、初期歪10%、動的歪±2%、周波数20Hzの条件で測定した値である。

なお、タイヤのトレッドゴムを考えた場合にはこの値が低いほど転がり抵抗性が小さく、従って発熱性が少なく燃費が少なくてすむ。

【0019】

放出時加工性: 密閉型ミキサーで混練後の放出時における状態を目視により判定した。

○: 良好

△: まとまり不良

×:不良

【0020】

【表1】

表1

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 実施例 1 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 配合 (重量部) | | | | | |
| IR-A ¹⁾ | 100 | — | — | — | — |
| IR-B ²⁾ | — | 100 | — | — | — |
| IR-C ³⁾ | — | — | 100 | — | — |
| IR-D ⁴⁾ | — | — | — | 100 | — |
| IR-FUL ⁵⁾ | — | — | — | — | 100 |
| カーボンブラック ⁶⁾ | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 亜鉛華 ⁷⁾ | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ステアリン酸 ⁸⁾ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 老化防止剤 ⁹⁾ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 加硫促進剤 NS ¹⁰⁾ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 硫黄 ¹¹⁾ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 評価物性 | | | | | |
| 300%モジュラス (MPa) | 13.8 | 13.9 | 14.1 | 13.4 | 15.4 |
| tan δ (60°C) | 0.1499 | 0.1076 | 0.1210 | 0.1358 | 0.1173 |
| 放出時加工性 | ○ | × | × | △ | ○ |

- 1)~4) 未変性ポリイソプレン (合成例参照)
 5) フラーレン変性ポリイソプレン (合成例参照)
 6) ショウブラック N339 (昭和キャボット (株) 製)
 7) 亜鉛華 3 号 (正同化学 (株) 製)
 8) ビーズステアリン酸 (桐、日本油脂 (株) 製)
 9) サントフレックス 13 (6C、日本モンサント (株) 製)
 10) ノクセラー NS-P (大内新興化学 (株) 製)
 11) 油処理硫黄 (軽井沢精練所 (株) 製)

【0021】

合成例

使用した未変性ポリイソプレン IR-A, IR-B, IR-C 及び IR-D 並びに変性ポリイソプレン IR-FUL は以下の通りにして合成した。これらの合成に使用した化学試薬は以下の通りである。

シクロヘキサン及びイソプレン：関東化学 (株) 製のものを、モレキュラーシーブス 4A により脱水し、窒素バブリングして用いた。

n-ブチルリチウム：関東化学 (株) 製、n-ヘキサン溶液 1.6 mol/L のものを用いた。

トルエン：関東化学 (株) 製のものを、ナトリウム存在下、1 週間程度還流し、脱水の指標であるベンゾフェノンケチルの濃青色を確認した後に蒸留して用いた。

フラーレン：東京化成 (株) 製 C₆₀>99.9% 品を脱気、乾燥して用いた。

【0022】

未変性 IR-A~IR-D の合成

窒素置換された内容量 10 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2830 g、イソプレン 517.6 g (7.598 mol) を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を 50℃ にした後、n-ブチルリチウム 1.854 mL (2.911 mmol) を添加した。重合転化率が 100% に到達した後、メタノール 0.5 mL を添加して 10 分間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤 (イルガノックス 1520) を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することによりポリイソプレンを得た。n-ブチルリチウムの添加量を変えることにより、IR-A~IR-D を製造した。

【0023】

得られた未変性ポリイソプレンの数平均分子量 M_n は以下の通りであった。

| | |
|------|---------|
| IR-A | 325,000 |
| IR-B | 941,000 |
| IR-C | 837,000 |
| IR-D | 513,000 |

【0024】

フラーレン変性 IR (IR-FUL) の合成

窒素置換された内容量 10 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2272 g、イソプレン 204.3 g (2.999 mol) を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を 50℃ にした後、n-ブチルリチウム 1.481 mL (2.311 mmol) を添加した。重合転化率が 100% に到達した後、フラーレン (C_{60}) の 0.185 重量% トルエン溶液 11.23 g (0.02885 mmol) を添加し、1 時間攪拌した。続いて、メタノール 0.5 mL を添加して 1 時間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤 (イルガノックス 1520) を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することによりフラーレン変性ポリイソプレンを得た。数平均分子量 M_n は 859000 で、重量平均分子量 M_w は 1202000 で M_w/M_n は 1.40 であった。

【0025】

表 I に評価結果を示した。また、図 1 にはモジュラスと 60℃ における $\tan \delta$ の関係を示した。図 1 において、点 A~D はそれぞれ比較例 1~4 を示し、IR-FUL は実施例 1 を示す。

【0026】

実施例 2 及び比較例 5~7

表 II に示す配合 (重量部) において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 0.25 リットルの密閉型ミキサーで 3~5 分間混練した、得られたマスターバッチと加硫促進剤、硫黄を 8 インチのオープンロールにて混練してゴム組成物を得た。この組成物を 15×15×0.2 cm の金型中で 160℃ で 20 分間プレス加硫してゴムシートを得た。

【0027】

上で得た加硫ゴムシートを以下の方法で評価した。

粘弾性: 粘弾性スペクトロメーター (東洋精機 (株) 製) を用いて、温度 60℃ 及び 0℃ にて、初期歪 10%、動的歪 $\pm 2\%$ 、周波数 20 Hz の条件での測定した $\tan \delta$ (60℃) 及び $\tan \delta$ (0℃) 値並びにその比である。

なお、 $\tan \delta$ (60℃) の値が低いほど転がり抵抗性が小さく、従って発熱性が少なく燃費が少なく、また $\tan \delta$ (0℃) の値が高いほどウェットスキッド抵抗が大きく、濡れた路面でのブレーキ性能が向上する。

【0028】

コールドフロー性: 未加硫のゴムシートを 24 時間放置し、その形状の変化の有無を目視により観察した。

【0029】

【表 2】

表 II

| | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 実施例2 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| 配合成分 (重量部) | | | | |
| SBR-A ¹⁾ M _w 478000 ¹²⁾ St:22.1wt%, Vinyl:58.5% ¹³⁾ | 100 | — | — | — |
| SBR-B ²⁾ M _w 643000 St:22.0wt%, Vinyl:59.9% | — | 100 | — | — |
| SBR-NF ³⁾ M _w 403000 St:19.9wt%, Vinyl:59.9% | — | — | 100 | — |
| SBR-FCP ⁴⁾ M _w 769000 St:26.0wt%, Vinyl:61.3% | — | — | — | 100 |
| カーボンブラック ⁵⁾ | 60 | 60 | 60 | 60 |
| 亜鉛華 ⁶⁾ | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ステアリン酸 ⁷⁾ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 老化防止剤 ⁸⁾ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| アロマ系オイル ⁹⁾ | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 加硫促進剤 CZ ¹⁰⁾ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 硫黄 ¹¹⁾ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 粘弾性 | | | | |
| tan δ (60°C) | 0.201 | 0.204 | 0.277 | 0.187 |
| tan δ (0°C) | 0.679 | 0.675 | 0.929 | 1.091 |
| tan δ (0°C) / tan δ (60°C) | 3.378 | 3.309 | 3.354 | 5.834 |
| コールドフロー | | | | |
| 24時間 | 有り | 有り | 有り | なし |

- 1) Nipol NS120 (日本ゼオン (株) 製)
 2) JSR SL563 (JSR (株) 製)
 3) 未変性SBR (合成例参照)
 4) フラーレン変性SBR (合成例参照)
 5) ショウブラックN339 (昭和キャボット (株) 製)
 6) 亜鉛華 3号 (正同化学 (株) 製)
 7) ビーズステアリン酸 桐 (日本油脂 (株) 製)
 8) サントフレックス13、6C (日本モンサント (株) 製)
 9) エキストラクト4号S (日本シェル (株) 製)
 10) ノクセラーCZ-G (大内新興化学 (株) 製)
 11) 油処理硫黄 (軽井沢精練所 (株) 製)
 12) 重量平均分子量
 13) St: スチレン量、Vinyl: ビニル量

【0030】

合成例

なお、以下の合成例で用いた試薬は以下の通りである。

シクロヘキサン、スチレン: 関東化学 (株) 製のものを、モレキュラーシーブス 4A により脱水し、窒素バブリングして用いた。

ブタジエン: 日本石油化学 (株) 製、純度 99.3% 品をモレキュラーシーブス 4A により脱水して用いた。

n-ブチルリチウム: 関東化学 (株) 製、n-ヘキサン溶液 1.58 mol/L のものを
用いた。

N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) は、モレキュラーシーブス 4A により脱水し、窒素バブリングして用いた。

トルエン: 関東化学 (株) 製のものを、ナトリウム存在下、1 週間程度還流し、脱水の指標であるベンゾフェノンケチルの濃青色を確認した後に蒸留して用いた。

フラレン: 東京化成 (株) 製 $C_{60} > 99.9\%$ 品を脱気、乾燥して用いた。

【0031】

未変性 SBR (SBR-NF) の合成

窒素置換された内容量 10 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 3138 g、スチレン 115.6 g (1.110 mol) ブタジエン 438.9 g (8.172 mol) および TMEDA 1.102 mL (7.398 mmol) を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を 50℃ にした後、n-ブチルリチウム 3.805 mL (5.936 mmol) を添加した。重合転化率が 100% に到達した後、メタノール 0.5 mL を添加して 30 分間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤 (イルガノックス 1520) を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することにより固形状のポリマーを得た。得られたポリマーのスチレン量は 19.9 wt%、ビニル量は 59.9%、重量平均分子量 (M_w) は 403000 であった。

【0032】

フラレン変性 SBR (SBR-FCP) の合成

窒素置換された内容量 10 L のオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 3137 g、スチレン 113.8 g (1.093 mol) ブタジエン 438.9 g (8.172 mol) および TMEDA 0.812 mL (5.535 mmol) を仕込み、攪拌を開始した。反応容器内の内容物の温度を 50℃ にした後、n-ブチルリチウム 3.330 mL (5.266 mmol) を添加した。重合転化率が 100% に到達した後、フラレン (C_{60}) の 0.670 wt% トルエン溶液 49.30 g (0.4588 mmol) を添加し、2 時間攪拌した。続いて、メタノール 0.5 mL を添加して 1 時間攪拌した。取り出したポリマー溶液に老化防止剤 (イルガノックス 1520) を少量添加し、減圧濃縮して溶媒を取り除いた。メタノール中でポリマーを凝固、洗浄した後に、乾燥することにより固形状のポリマーを得た。得られたポリマーのスチレン量は 26.0 wt%、ビニル量は 61.3%、重量平均分子量 (M_w) は 769000 であった。

【0033】

表 I I に示す配合 (重量部) において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を 0.6 リットルの密閉型ミキサーで 3~5 分間混練した。得られたマスターバッチと加硫促進剤、硫黄を 8 インチのオープンロールにて混練し、ゴム組成物を得た。この組成物を 15×15×0.2 cm の金型中で 160℃ で 20 分間プレス加硫してゴムシートを得た。

表 I I に評価結果を示した。また、図 2 にはその重量平均分子量と $\tan \delta$ 比との関係を示した。

なお、重量平均分子量及び $\tan \delta$ の値は以下の通りにして測定した。

【0034】

表 I I に評価結果を示した。また、図 2 には重量平均分子量と $\tan \delta$ (0℃) / $\tan \delta$ (60℃) 比との関係を示した。図 2 において、点 A, B 及び NF はそれぞれ比較例 5~7 を示し、IFCP は実施例 2 を示す。

【産業上の利用可能性】

【0035】

以上の通り、本発明に従ったゴム組成物は加工性が良好で、モジュラスが高くかつモジュラスと発熱性とのバランスに優れ、また良好なコールドフロー性を示し、かつ $\tan \delta$ バランスに優れる (即ち $\tan \delta$ (60℃) が低くかつ $\tan \delta$ (0℃) が高い) ので、例えばタイヤのトレッド用ゴムなどに使用するのに好適である。

【図面の簡単な説明】

【0036】

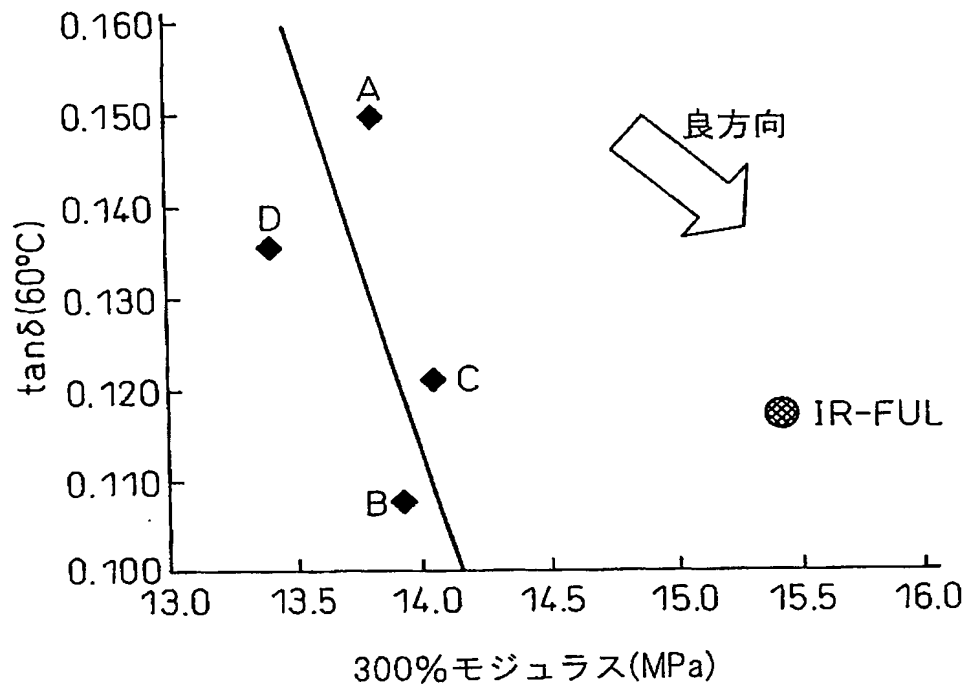
【図 1】 実施例 1 及び比較例 1~4 の $\tan \delta$ (60℃) と 300% モジュラスとの

関係を示すグラフ図である。

【図 2】 実施例 2 及び比較例 5～7 の重量平均分子量と $\tan \delta$ バランスとの関係を示すグラフ図である。

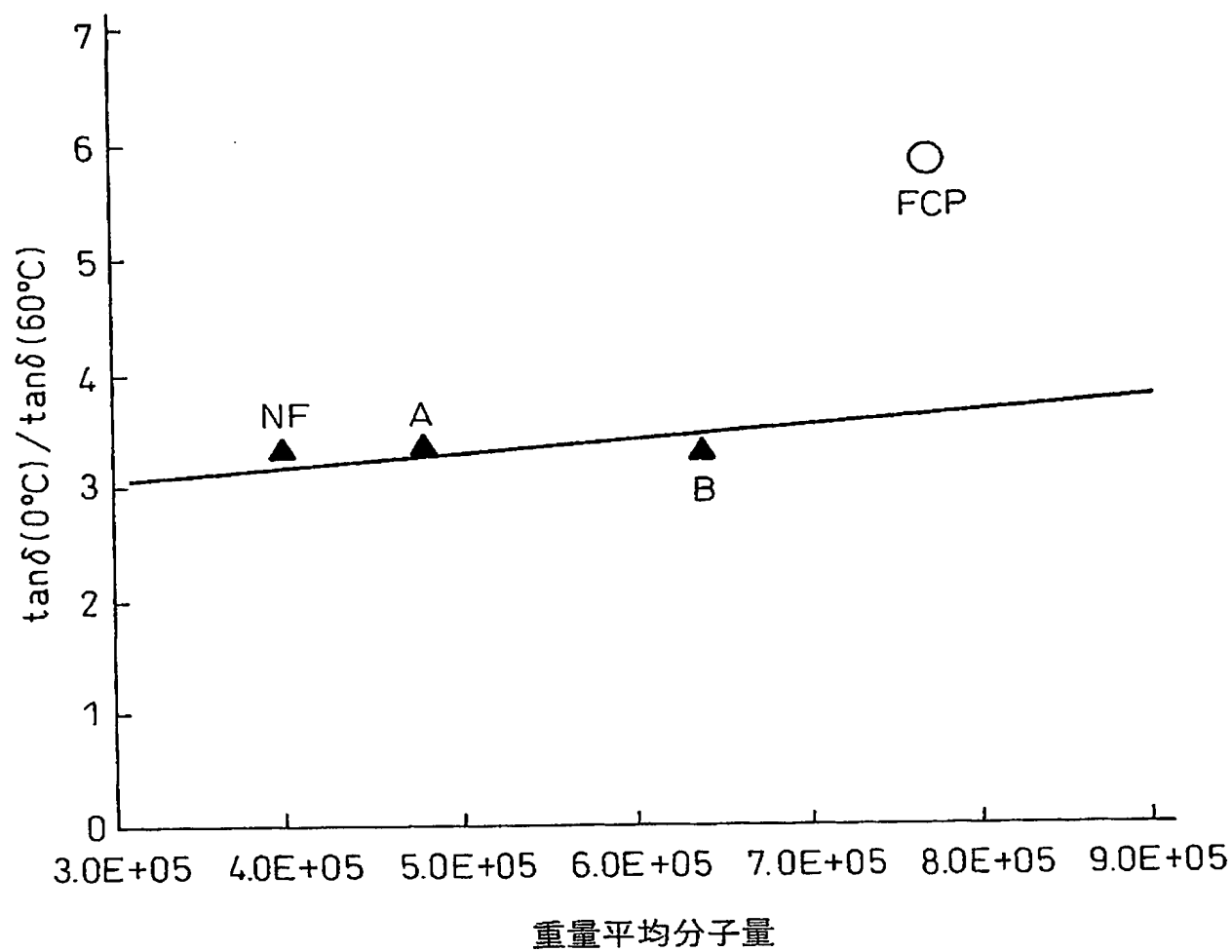
【書類名】図面
【図 1】

図 1



【図2】

図2



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 加工性が良好でモジュラスと発熱性とのバランスに優れ、またコールドフロー性が良好で $\tan \delta$ バランスの優れたゴム組成物の提供。

【解決手段】 分子中にフラーレンを有する重量平均分子量が 50,000 以上の変性共役ジエン系重合体 A 0.5 ~ 100 重量%を含むゴム成分を配合してなるゴム組成物。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 5 9 4 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名

横浜ゴム株式会社